

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-031354

(43)Date of publication of application : 01.02.1989

(51)Int.Cl.

H01M 10/28

H01M 10/38

(21)Application number : 62-188643

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.07.1987

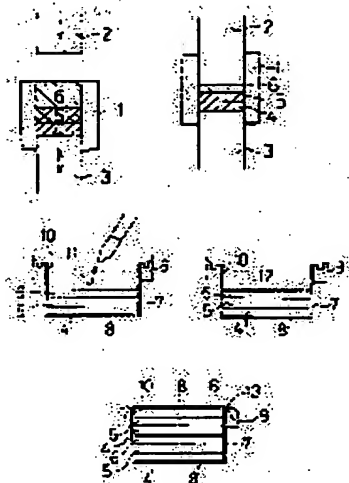
(72)Inventor : YONEDA TETSUYA
SATO SHIN

(54) LAMINATED CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To simplify the cell production process by laminating a positive electrode black mix, a separator black mix, and a negative electrode black mix in turn and pressurizing them into a layer-shaped tablet, laminating multiple tablets via ion blocking electrodes, and impregnating them with an electrolyte.

CONSTITUTION: A powdery positive electrode black mix 4, a separator black mix 5, and a negative electrode black mix 6 are filled in turn into a metal mold 1 and integrally pressurized and molded to obtain a layer-shaped tablet. This tablet is impregnated with an electrolyte 11 and inserted into a cell container 7, an electron conductive ion blocking electrode 12 is inserted on it, and layer-shaped tablets are again stacked by the above method. This is repeated several times, a cover 13 is put and sealed. The positive electrode black mix is constituted of a positive electrode active material such as manganese dioxide, a conductive agent such as acetylene black, and a binding agent such as polyethylene. Silicon dioxide or the like is used for the separator black mix, and the negative electrode black mix is constituted of a negative electrode active material made of hydrogen storing alloy and the above conductive agent and binding agent. A coin type laminated cell is thereby obtained with the simple process.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-31354

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 10/28
10/38

識別記号

庁内整理番号

Z-8424-5H
8424-5H

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 積層形電池

⑯ 特 願 昭62-188643

⑰ 出 願 昭62(1987)7月27日

⑱ 発 明 者 米 田 哲 也 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内

⑲ 発 明 者 佐 藤 伸 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内

⑳ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉑ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

積層形電池

2. 特許請求の範囲

1. 正極活物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤、電解液支持剤と結着剤とからなるセパレータ合剤、および負極活物質と導電剤と結着剤とからなる負極合剤とが順に積層加圧された層状タブレットの複数個をイオンブロッキング電極を介して積層した積層体とこれに含浸させた電解液とからなる積層形電池。

2. 正極活物質と導電剤と結着剤と固体電解質とからなる正極合剤、固体電解質と必要に応じて結着剤とからなる固体電解質合剤、および負極活物質と導電剤と結着剤と固体電解質とからなる負極合剤とが順に積層加圧された層状タブレットの複数個をイオンブロッキング電極を介して積層してなる積層形電池。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は、複数個の電池を積層した積層形電池に関するものである。

(ロ) 従来の技術と問題点

従来、例えば電解液を用いるコイン型電池の複数個を積層した積層形電池は次のようにして製造されている。

まず正極活物質を含有する正極合剤を電極基板に充填または含浸し、これを円盤状に切断して正極板を作製する。また、セパレータと呼ばれる電解液支持体を、繊維状高分子またはフィルム状高分子を円盤状に切断して作製する。負極活物質を含有する負極合剤も、正極合剤と同様に電極基板に充填または含浸し、これを円盤状に切断して負極板とする。これらを順次重ね合せ、容器に入れ、電解液を供給し、容器を封口してコイン型電池が作製される。次にこのようにして作製したコイン形電池を順次接続および／または積み重ね、積層形電池を製造していた。従って、製造工程が複雑となり、迅速に多量の積層形電池を提供できない欠点があった。

この発明は、製造工程を簡略化し、迅速に多量の積層形電池を供給することを目的とするものである。

(ハ) 問題点を解決するための手段と作用

この発明は上記問題点を改善するためになされたもので、第1発明として正極活物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤、電解液支持剤と結着剤とからなるセパレータ合剤、および負極活物質と導電剤と結着剤とからなる負極合剤とが順に積層加圧された層状タブレットの複数個をイオンブロッキング電極を介して積層した積層体とこれに含浸させた電解液とからなる積層形電池を提供するものである。

上記第1発明の積層電池の正極合剤、セパレータ合剤および負極合剤は一般に粉末状であって、これを順次金型内に充填して一体に加圧成形し、層状タブレットを得る。こうして得られた層状タブレットに電解液を含浸させた後、電池容器に入れるか、電解液を含浸させながら電池容器に入れるか、または、電池容器に入れた後電解液を含浸

る。前記導電剤および結着剤は、正極合剤中に各々3~20重量パーセント配合される。

セパレータ合剤は電解液支持剤から成り、必要に応じて結着剤を添加してもよい。電解液支持剤は、絶縁性を有するものであればよく、この条件を満足する電解液支持剤の例としては、二酸化ケイ素および酸化アルミニウム等が挙げられる。結着剤は、前記正極合剤に用いたものが用いられる。結着剤は、電解液支持剤100重量部に対し、0~10重量部配合される。

負極合剤は、負極活物質を正極活物質の代わりに用いる以外は前記正極合剤と同様である。負極活物質としては、水素が吸蔵された水素吸蔵合金が用いられ、TiNi、TiNiB、...、TiNiMo、...、LaYi、TiFe等が列举される。導電剤および結着剤の配合量は前記正極合剤と同様である。

なお電解液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液が好適に用いられる。

次にこの発明は第2発明として正極活物質と導

させ、その上に電子導電性のイオンブロッキング電極を入れ、再び前記方法にて層状タブレットを積み上げる。この操作を所定回数行った後、電解液を含んだ層状タブレット上にフタをし、封口して第1発明の積層形電池が得られる。

正極合剤は正極活物質、導電剤および結着剤を含有している。正極活物質としては、二酸化マンガ、酸化ニッケル、三酸化タングステン、二酸化鉛、三酸化モリブデン等の酸化剤が挙げられる。好ましいのは、二酸化マンガおよび酸化ニッケルである。導電剤とは、合剤の電子導電性を確保するために加えられる電子導電性物質であり、例えば、アセチレンブラック、黒鉛、グラファイト、カーボンブラック、ニッケル粉末等が挙げられる。好ましくは、アセチレンブラックである。結着剤とは、上記二種の粉体の結着性を高めるために加えられる物質であり、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、寒天、メチルセルロース等が列举され

電剤と結着剤と固体電解質とからなる正極合剤、固体電解質と必要に応じて結着剤とからなる固体電解質合剤、および負極活物質と導電剤と結着剤と固体電解質とからなる負極合剤とをこの順に積層加圧した層状タブレットの複数個をイオンブロッキング電極を介して積層してなる積層形電池を提供するものである。

この第2発明の積層形電池の正極合剤、固体電解質合剤および負極合剤は一般に粉末状であって、これを順次金型内に充填して一体に加圧成形して3層の層状タブレットとし、複数個の層状タブレット間にイオンブロッキング電極を介在させて電池容器に入れることによって第2発明の積層形電池が得られる。

第2発明の電池に用いられる正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤および固体電解質を含有し、その正極活物質、導電剤、および結着剤については、前記第1発明の正極合剤と同様の材料を用いる。固体電解質は、同合剤のイオン導電性を確保するために加えられる物質であり、例えば、

酸化第二錫 ($\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) や五酸化アンチモン ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3\sim 6$) 等の酸水和物の、水素イオン導電性固体電解質が挙げられる。配合量は、導電剤および結着剤は、正極合剤中に各々3~20重量パーセント、また、固体電解質は、正極合剤中に10~60重量パーセント用いられる。

固体電解質合剤は、固体電解質からなり、必要に応じて、結着剤を添加してもよい。固体電解質は、前記正極合剤中に配合したのと同様のものであり、結着剤も正極合剤に用いたのと同様のものが用いられる。結着剤は固体電解質100重量部に対し、0~20重量部配合される。

負極合剤は、負極活物質を正極活物質の代わりに用いる以外は、上記正極合剤と同様である。負極活物質としては、第1発明と同様の水素が吸蔵された水素吸蔵合金の、 TiSi 、 TiSiB 、 \dots 、 TiSiMn 、 \dots 、 LaSi 、 TiFe 等が列挙される。導電剤、結着剤、および固体電解質の配合量も上記正極合剤と変わらない。

なお上記第1、第2の発明に用いられるイオン

に入れた粉体を加圧して成型する押棒、3は成形用金型1の受台である。この受台3は、成形用金型の深さを調整するため上下に可動である。このような状態に設定された成形用金型1に、先ず、正極合剤4の粉末を投入する。その後押棒2で強く加圧し、正極合剤4を整地し、続いて、セパレータ合剤5の粉末を成形用金型1に投入する。第2図にその状態を示す。

次に上述の操作と同様に押棒2で強く加圧し、セパレータ合剤5を整地し、さらに、負極合剤6の粉末を成形用金型1に投入する。第3図にその状態を示す。これら正極合剤4、セパレータ合剤5、負極合剤6の粉末を成形用金型1に投入する順序は、上述の逆であってもよい。ついで、押棒2によって加圧し、正極合剤4、セパレータ合剤5および負極合剤6を一体化成型して層状タブレットを得る。第4図にその状態を示す。セパレータ合剤5は、電解液支持剤を含んでおり、粉体間の空隙または粉体表面で電解液が保持され電解液の保液というセパレータ本来の目的は達成される。

ブロッキング電極は、電解液もしくは、固体電解質中に存在するイオン種に対するイオン導電性がなく、および/または、電解液もしくは固体電解質を含浸しない物質であり、かつ、電子導電性を有し、耐電解液性もしくは耐固体電解質性のある物質であればいずれでもよい。この例としては、Niなどの金属、導電性高分子、導電性セラミクス、導電性樹脂、導電性ゴムおよび前記導電剤の圧粉体等が挙げられる。好ましくは、板状、フィルム状、シート状として用いられる金属、導電性樹脂、導電性ゴムであり、さらに、集電効果を高めるため、表面のみに前記集電剤を被覆または網目状金属材料、導電性穿孔板等を接続した材料も好適に用いられる。また、前記集電材に例示した材料を2種以上組み合わせた材料も用いられることは言うまでもない。

(二) 実施例

以下、図面によって第1発明の電池の製造工程の一例を説明する。

第1図において、1は成形用金型、2は金型内

このようにして一体化成型された層状タブレットを成形用金型1より取り出し、電池容器に入れる。第5図において、7は電池容器、8は集電体、9は絶縁パッキン、10は絶縁材である。なお、絶縁材10は絶縁パッキン9と一体化されていてもよい。層状タブレットに電解液11を供給し、含浸させる。

電解液11の供給は、予め電池容器内に供給されていても、また、前記層状タブレットに供給されていても、さらにこれらの供給の方法を組合わせて行ってもよい。

次に、イオンブロッキング電極12を電池容器内に入れる。第6図にその状態を示す。ついで、前記層状タブレットをイオンブロッキング電極12上に投入する。このとき、先に投入してある層状タブレットがイオンブロッキング電極12と接している面の極と異なる極の面が、イオンブロッキング電極12と接するように2個目以後の層状タブレットを入れる。電解液の供給は上述と同様に行う。続いて、電極容器のフタ13を取り付

け、電池容器7とそのフタ13とをかしめて封口する。第7図にその状態を示す。第7図では、層状タブレットを2個用いる場合を示したが、2個に限定されるものではない。また電池容器7の形状と、層状タブレットの厚さ等を変えることによって、さらに多くの個数の層状タブレットを用いた電池も作製可能であることは言うまでもない。

また、第2発明の積層形電池は、上記第1発明の製造法の1例において、第1発明の電池の正極合剤とセパレータ合剤と負極合剤との代わりに第2発明の電池の前記のような正極合剤と固体電解質合剤と負極合剤を用い、電解液を用いないこと以外同様にして製造することができる。この場合、固体電解質合剤は、これに含有される固体電解質自体のイオン導電性によって、電池の起電反応のためのイオンの移動を行わせる電解液としての目的は達成される。この発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。

実施例1

正極合剤として、 γ -二酸化マンガンを10重量

ように、予め内径が15.5mmの円筒状の絶縁材を入れた電池容器に入れ、30重量%の水酸化カリウム水溶液を120 μ l加え、その上に厚さ50 μ m、直径15.5mmのNi板(イオンブロッキング電極)を置き、さらに、前記層状タブレットを下面が正極となるように置き、同様に30重量%の水酸化カリウム水溶液を120 μ l加える。そして、同様の操作をもう一度行い、電池容器内に層状タブレット、Ni板、層状タブレット、Ni板、層状タブレットと順に積み重なったところで、電池容器を封口する。このように作製した電池の25℃における充放電挙動を第8図に示す。

実施例2

正極合剤としては、水酸化ニッケル(II)を10重量部と導電剤であるアセチレンブラックを2重量部、および結着剤であるポリテトラフルオロエチレン粉末を0.5重量部ずつ混合したものをニッケル基板に取り付け、30重量%水酸化カリウム水溶液中で充電し、その後ニッケル基板より取りはずし、乾燥粉砕した粉末を用いる。この200mgを

部と、導電剤であるアセチレンブラックを2重量部および結着剤であるカルボキシメチルセルロースを1重量部ずつ混合した粉末の200mgをとり、内径15mmの成形用金型に入れ、上から押棒で軽く押さえる。セパレータ合剤として、電解液支持剤の二酸化ケイ素粉末を10重量部および結着剤のカルボキシメチルセルロースを1重量部ずつ混合したものの200mgをとり、成形用金型内におかれた正極合剤の上へ入れ、上から押棒で軽く押さえる。負極合剤として、水素吸蔵合金のTiNiMn_{0.9}の粉末を水素化したものを10重量部と、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるカルボキシメチルセルロースを共に1重量部ずつ混合した粉末の200mgをとり、成形用金型内におかれた正極合剤およびセパレータ合剤の上へ入れ、上から押棒で200kg/cm²の圧力で加圧する。こうして電池内容物である層状タブレットを得、成形用金型より取り出す。この一連の操作を3回行い、層状タブレットを3個得る。

次に、この層状タブレットを下面が正極となる

とり、内径15mmの成形用金型に入れ、上から押棒で軽く押さえる。セパレータ合剤としては、電解液支持剤である α -アルミナの粉末を20重量部および結着剤であるカルボキシメチルセルロースを1重量部ずつ混合したものの200mgをとり、成形用金型内におかれた正極合剤の上へ入れ、上から押棒で軽く押さえる。負極合剤としては、実施例1と同様にして調製した粉末を用い、この200mgをとり、成形用金型内におかれた正極合剤およびセパレータの上に入れ、上から押棒で200kg/cm²の圧力で加圧する。こうして電池内容物である層状タブレットを得、成形用金型より取り出す。この一連の操作を5回行い、層状タブレットを5個得る。

次に、30重量%の水酸化カリウム水溶液を、予め内径が15.5mmの絶縁材を入れた電池容器内に120 μ l供給する。この上に、前記層状タブレットを下面が負極となるように入れる。ついで、厚さ50 μ m、直径15.5mmのステンレス(SUS304)板の両面に同じ直径の30メッシュのNiネットを両面に

スポット溶接したイオンブロッキング電極を置き、さらに上述の電解液供給の後、実施例1と同様の向きに上記層状タブレットを置く。この一連の操作をあと3回行い、電池容器内に層状タブレット、イオンブロッキング電極、層状タブレット、イオンブロッキング電極、層状タブレット、イオンブロッキング電極、層状タブレットと順に積み重なったところで、電池容器を封口する。このように作製した電池の25℃における充放電挙動を第9図に示す。

比較例1

実施例1と同様の操作により、層状タブレットを3個得る。次に、これら層状タブレットを各々下面が正極となるように個々に電池容器に入れ、30重量%の水酸化カリウム水溶液を各々120 μ lずつ加え、その後各々の電池容器を封口し、単電池を3個得る。第10図にこの単電池の概略断面図を示す。この単電池を3個直列に接続した場合の、25℃における充放電挙動を第11図に示す。

キシメチルセルロースを1重量部ずつと、前記固体電解質である五酸化アンチモンを5重量部混合した粉末の200mgをとり、成形用金型内におかれた正極合剤および固体電極質合剤の上へ入れ、上から押棒で200kg/cm²の圧力で加圧する。こうして電池内容物である層状タブレットを得、成形用金型より取り出す。この一連の操作により、層状タブレットを3個得る。

次に、上記層状タブレットを、下面が正極になるように、予め内径15.5mmの円筒状の絶縁材を入れた電池容器に入れ、その上に厚さ50 μ m、直径15.5mmのNi板を置き、さらに前記層状タブレットを下面が正極となるように置く。この操作をさらに1回行い、フタを層状タブレットの上に置いて、電池容器を封口する。このように作製した電池の25℃における充放電挙動を第12図に示す。

比較例2

実施例3と同様の操作により、層状のタブレットを3個得る。次に、これら層状タブレットを各々下面が正極となるように個々に電池容器に入れ、

実施例3

市販の五塩化アンチモン($SbCl_5$)を純水中へ滴下し、水酸化アンチモンの白色沈殿を得る。これを洗浄・乾燥し、水素イオン導電性固体電解質五酸化アンチモン(Sb_2O_5 , nH₂O, n=3~6)粉末を得る。この20重量部に対し、結着剤であるカルボキシメチルセルロースを1重量部混合して固体電解質合剤を得る。

正極合剤として、 γ -二酸化マンガンを10重量部と、導電剤であるアセチレンブラックを2重量部および結着剤であるカルボキシメチルセルロースを1重量部と、前記固体電解質である五酸化アンチモンを5重量部ずつ混合した粉末の200mgをとり、内径15mmの成形用金型に入れ、上から押棒で軽く押さえる。次に、上述の固体電解質合剤を200mgとり、成形用金型内におかれた上記正極合剤の上に入れ、上から押棒で軽く押さえる。負極合剤として、水素吸蔵合金であるTiNiMn_{0.9}の粉末を水素化したものを10重量部と、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるカルボ

各々の電池容器を封口し、単電池を3個得る。第13図に、この単電池を3個直列に接続した場合の、25℃における充放電挙動を示す。

前記の第8図と第11図から明らかなように、実施例1と比較例1との電池の充放電特性は同じであり、また第12図と第13図とから明らかなように、実施例3と比較例2との電池の充放電特性も同じである。このように、この発明の実施例の電池の充放電特性は一つの層状タブレットからなる単電池を同数直列に接続した電池のそれと変わりはない。従ってこの発明によれば、製造プロセスが簡単となり、迅速に、容積の小さい積層形電池が提供できる。

(ホ) 発明の効果

この発明の積層形電池は、電池内容物を予めタブレット状に成形するので、電池内容物のみを大量に生産でき、電池製造工程が簡略化される。さらに、積層化の工程も、従来技術より簡略化され、また、部品数も減少するため、小容積で安価な積層形電池を迅速に提供できる。

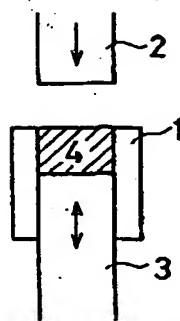
4. 図面の簡単な説明

第1図～第7図は、この発明の第1発明の電池の製造工程を説明する概略図、第8図、第9図および第12図は、この発明の実施例の電池の充放電特性図、第10図は、比較例の電池の概略断面図、ならびに第11図および第13図は、比較例の電池の充放電特性図である。

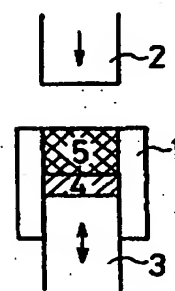
- 1……成形用金型、 2……押棒、
3……受台、 4, 4a……正極合剤、
5, 5a……セパレータ合剤、
6, 6a……負極合剤、7, 7a……電池容器、
8, 8a……集電体、
9, 9a……絶縁パッキン、10……絶縁材、
11……電解液、
12……イオンブロッキング電極、
13, 13a……フタ。

代理人 井理士 野河 信太

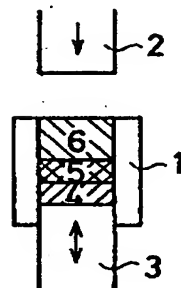
第1図



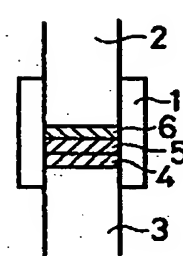
第2図



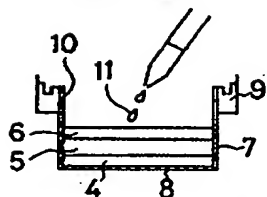
第3図



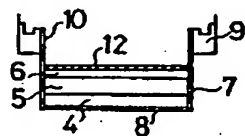
第4図



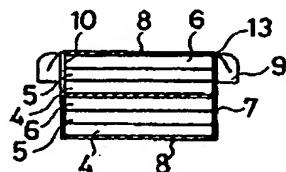
第5図



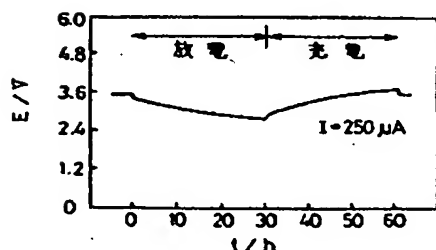
第6図



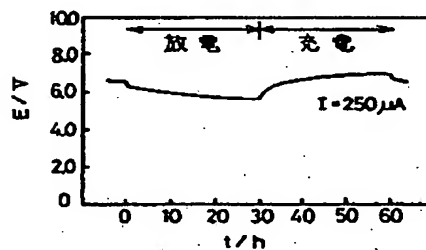
第7図



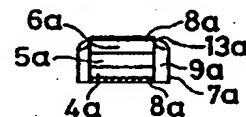
第8図



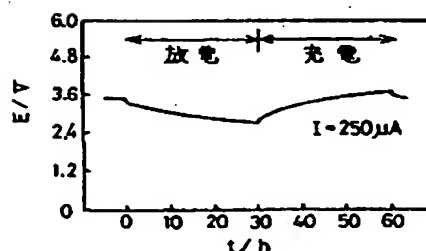
第9図



第10図



第11図



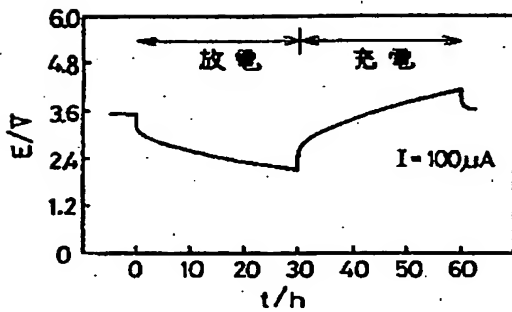
手続補正書

昭和62年9月7日

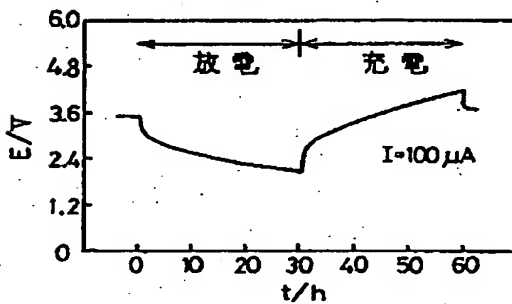
特許庁長官 小川 邦夫 殿

適

第12図



第13図



特許請求の範囲

1. 正極活物質と導電剤と結着剤とからなる正極合剤、電解液支持剤からなるセパレータ合剤、および負極活物質と導電剤と結着剤とからなる負極合剤とが順に積層加圧された層状タブレットの複数個をイオンブロッキング電極を介して積層した積層体とこれに含浸させた電解液とからなる積層形電池。

2. 正極活物質と導電剤と結着剤と固体電解質とからなる正極合剤、固体電解質からなる固体電解質合剤、および負極活物質と導電剤と結着剤と固体電解質とからなる負極合剤とが順に積層加圧された層状タブレットの複数個をイオンブロッキング電極を介して積層してなる積層形電池。

1. 事件の表示

昭和62年特許願第188643号

2. 発明の名称

積層形電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市阿倍野区長池町22番22号

名 称 (504) シャープ株式会社

代表者 辻 晴雄

4. 代理人 〒530

住 所 大阪市北区西天満5丁目1-3クォーター・ワンビル

電話(06)365-0718

氏 名 弁護士(6524)野河 信太郎

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書第3頁第7～8行の「と結着剤と」および第6頁第2行の「と必要に応じて結着剤と」を削除する。



式・(1)